

ポリイミド-銅界面の反応と接着状態の解明

(東レ株式会社 電子情報材料研究所) ○ 荘司優・富川真佐夫

【要旨】

近年、パッケージの低背化やコストダウン、短配線長による電気特性の向上、高性能化に伴う多ピン化に対応できるファンアウトパッケージ (FO PKG) が最先端のパッケージ技術として注目されている。これらのパッケージでは、銅再配線と絶縁材料を交互に積層した多層パッケージが特徴であるが、信頼性試験前後における銅再配線と絶縁材料との接着性がパッケージ信頼性において重要な特性の一つである。銅とポリイミドの接着劣化を明確にするために、ポリイミド界面での変化を解析する手法について検討した。本報告では解析手法、結果、長期信頼性向上対策について討議する。

【緒言】

近年、パッケージの低背化やコストダウン、短配線長による電気特性の向上、高性能化に伴う多ピン化に対応できるファンアウトウェハレベルパッケージ (FO-WLP) に注目が集められている。チップ面積の範囲内で再配線を形成するチップサイズパッケージ (CSP) に対して、FO-WLP はチップの外側まで配線を引き回すことができ、より多数の bumps に対応することができる。FO-WLP では、半導体チップをモールド樹脂で埋包し、絶縁材料と金属再配線が交互に積層された構造をしており、薄型基板を用いず、再配線層形成に用いられる樹脂層が基板の代わりとなるため、パッケージの高密度化や接続点間の狭小化が実現できる (Fig. 1)。

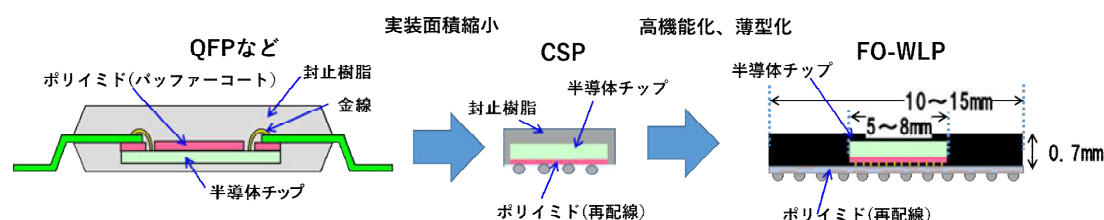


Fig 1. Package structures for semi-conductors

これらのパッケージでは、信頼性試験前後における銅再配線と絶縁材料との接着性がパッケージ信頼性において重要な特性の一つである。

本報告では、銅とポリイミドの接着状態を解明するために、銅とポリイミド界面での変化を解析する手法について検討した。FO-WLP 向けに開発した低温硬化ポジ型感光性ポリイミド材料において、信頼性試験後に銅とポリイミド界面で生じた酸化銅層をダイナミック二次イオン質量分析法 (D-SIMS) により分析し、酸化銅層が形成するメカニズムについて考察した。さらに、ATR FT-IR を用いて界面における銅とポリイミドの変性を分析し、Micro Slurry-jet Erosion (MSE) 試験による界面層の強度を解析した。

【実験】

1. ポリイミドの重合

4つ口フラスコに、ジアミンと NMP を加え、窒素下 60°C で溶解させた。さらに酸二無水物を加え 60°C で 1 時間攪拌した後、180°C まで昇温し、4 時間攪拌した。反応後の溶液を室温まで冷却し、純水に投入しポリイミドを析出させた。得られたポリイミドをろ過により回収し、さらに純水で 3 回洗浄した。最後に、オーブン 50°C、72 時間乾燥させることで、ポリイミド粉末を得た。

2. 感光性ポリイミドワニスの調整

1. で得られたポリイミド 10g を γ -ブチロラクトン (GBL) に溶解させ、30wt% の溶液を調整した。続いて、ポリイミドに対して 10wt% のジアゾナフトキノン化合物と 4wt% の架橋剤を添加し、溶解させ、PTFE フィルターでろ過後、感光性ポリイミドワニスを得た。

3. パターン硬化膜の作製

2. で得られた感光性ポリイミドワニスを 8 インチ Si ウェハにスピコートし、120°C で 3 分間ソフトバークした (ACT-8, Tokyo Electron)。得られたフィルムに対し、i 線ステッパー (Nikon, NSR-2005i9C) を用いて、マスクを介し 200 から 800 mJ/cm² の露光量で露光した。露光後、2.38% の水酸化テトラメチルアンモニウム (TMAH) 水溶液で現像し、パターンを得た。最後に、オーブン (CLH-21CD (V)-S, KOYO THERMOSYSTEMS Co., Ltd) で、窒素下、200°C、1 時間の条件でキュアすることでパターン硬化膜を得た。

4. 硬化膜の機械特性評価

2. で得られた感光性ポリイミドワニスを 8 インチ Si ウェハにスピコートし、120°C で 3 分間ソフトバーク後、オーブンで、窒素下、200°C、1 時間の条件でキュアすることで硬化膜を得た。得られた硬化膜を 47% HF 水溶液に浸漬させることで、Si ウェハから硬化膜を剥離し、Tensilon RTM-100 (Orientec) を用いて引張試験を実施した。

5. 信頼性試験

銅配線が形成された Si 基板上に感光性ポリイミドワニスを塗布、キュアし、テスト基板を作製した。得られたテスト基板に対し、オーブンをういて 150°C、1000 時間の条件 (もしくは 175°C、200 時間の加速条件) で高温保存試験 (HTS) を実施した。

6. 銅とポリイミド界面の分析

6-1. D-SIMS

5. で得られたテスト基板に対し、銅 (銅配線由来)、酸素 (酸化銅、ポリイミド膜由来)、炭素 (ポリイミド膜由来) の各種元素に着目し、深さ方向の元素プロファイルを D-SIMS により分析した。

6-2. ATR FT-IR

5. で得られたテスト基板に対し、グロー放電による高周波スパッタリングにより、ポリイミド膜をエッチングすることで、約 200nm 程度まで薄膜化した。得られた薄膜領域に対して、顕微 ATR FT-IR による銅とポリイミド界面近傍の分析をした。

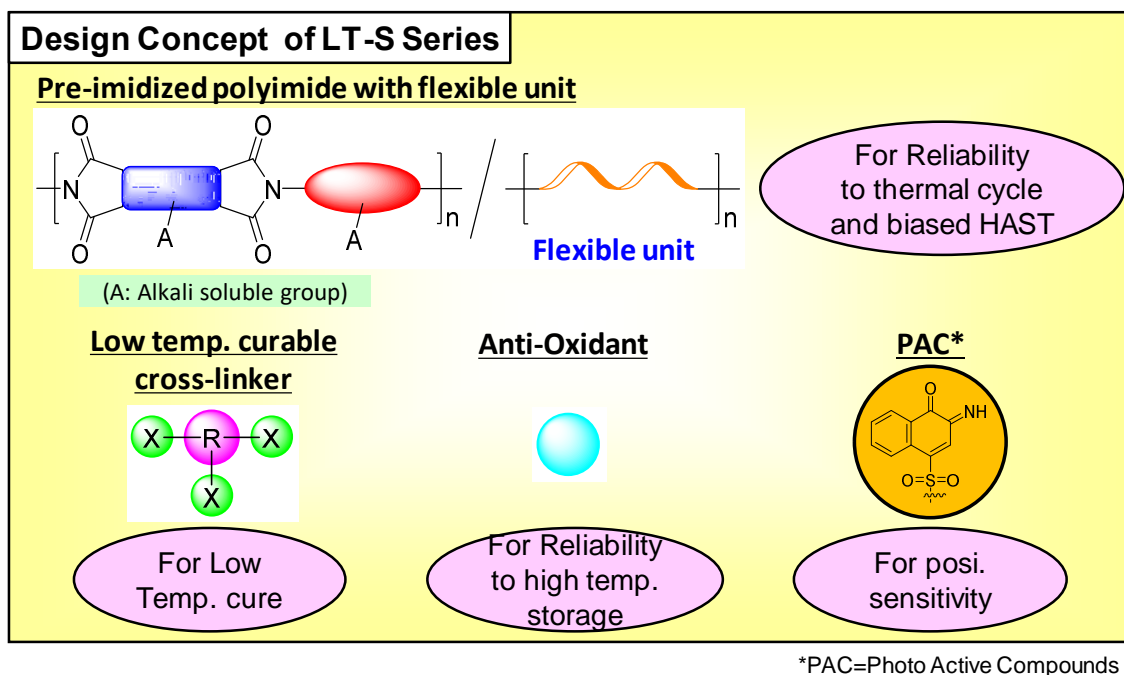
6-3. MSE 試験

スラリー濃度 1mass% の多角アルミナ (平均粒子径 0.3 μ m) を用いて、投射力 1/10 (校正材料: Si、エロージョン率 0.0232 μ m/g) の条件でエロージョンを発生させた (MSE-A、ノズル径 1mm x 1mm、投射距離 4mm)。エロージョン発生後、触針式形状計測機 (PU-EU1) を用いて深さ方向をプロファイリングすることで、深さ方向の各層の膜強度を分析した。

【結果と考察】

1. 高信頼性有する感光性ポリイミド材料の開発 [1]

ポリイミドは分子内環化（イミド化）のため、一般的に 300°C 以上のキュア温度を必要とするが、アルカリ可溶性基有する既閉環ポリイミドと低温硬化性架橋剤を用いることで、250°C 以下のキュア温度においても優れた機械特性、耐薬品性を有する感光性ポリイミド材料を開発した。さらに、パッケージの信頼性を向上させるためには、パッケージにかかる応力や衝撃などの負荷を軽減することが有効であると考えられ、絶縁材料においても高い伸度を有する材料が求められ、既閉環ポリイミドに柔軟性基を導入することで、室温で 70%、低温下で 30% の高伸度化を達成した (Table 1)。得られたポリマーをベースポリマーとし、低温硬化性架橋剤、酸化防止剤、光酸発生剤を添加した高信頼性低温硬化ポジ型感光性ポリイミド樹脂組成物を開発した (Fig. 2)。



*PAC=Photo Active Compounds

Fig 2. Design concept of low temperature curable positive type photosensitive dielectrics with high reliability

Table 1. Effect of flexible units to mechanical properties

	Rigid polyimide	Rigid + Flexible (LT-S series)	Flexible polyimide
Modulus	4 GPa	2 GPa	2 GPa
Elongation @ r.t.	10%	70%	80%
Elongation @ -55°C	<10%	30%	10%

2. ポリイミド材料と銅との接着状態、及び剥離のメカニズム

一般的なポリイミド材料を用いたテスト基板 (Fig. 3a) を信頼性試験の一つである HTS (High Temperature Storage) と呼ばれる空気下で 150°C、1000 時間の試験を実施すると、銅とポリイミド界面に酸化銅と考えられる層と銅配線との間にボイドや剥離が観察された。

Fig. 3bにD-SIMS (Dynamic Secondary Ion Mass Spectrometry) の結果を示す。横軸が各層のプロファイル、縦軸が各元素の強度となっており、ポリイミドと銅界面において、HTS 後では酸化銅が銅層からポリイミド層側へ成長しているということが確認できた。

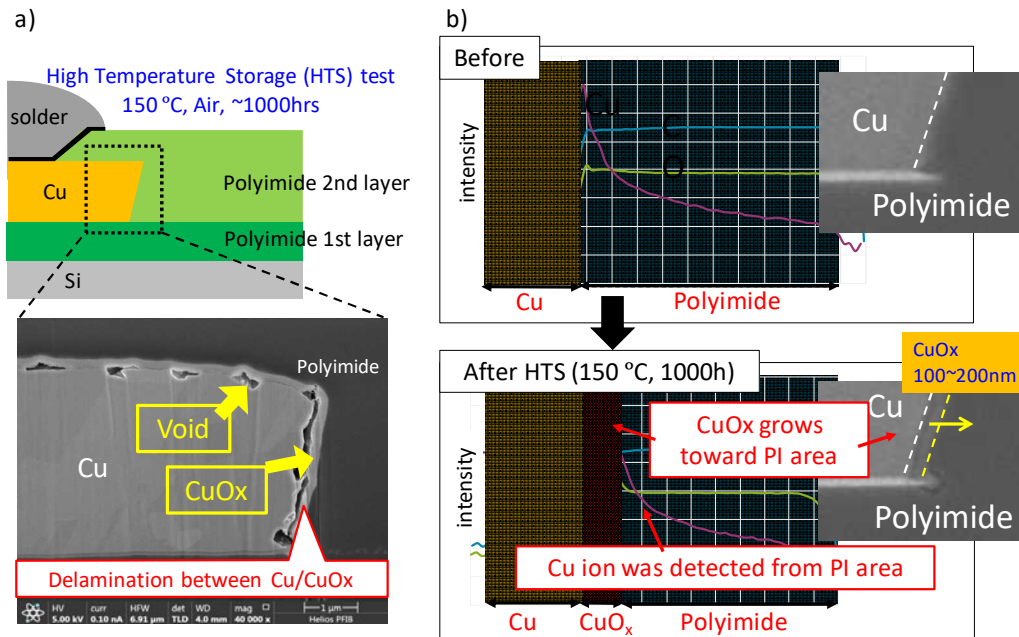


Fig. 3 a) Cross-section view of a test vehicle after HTS test, b) D-SIMS analysis of the interface between polyimide and copper before/after HTS test

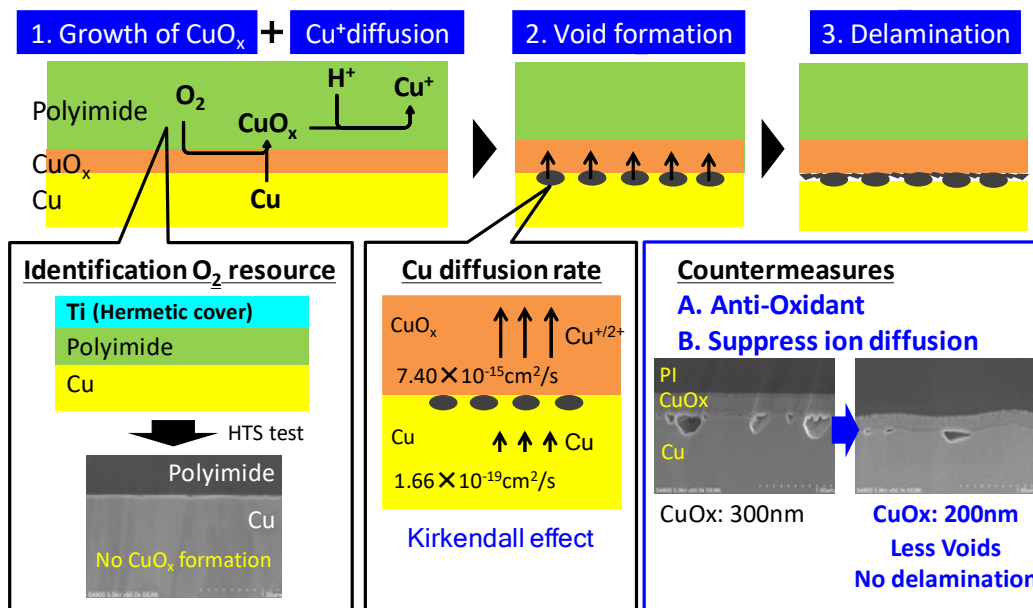


Fig. 4 Mechanism and countermeasures of delamination at the interface between polyimide and copper

酸化銅層成長に関するメカニズムを Fig. 4 に示す。ポリイミド上面をチタンスパッタし、酸素の供給を遮断すると、HTS 試験を実施しても酸化銅層の成長が止まることから、空気中の酸素と銅が反応することで酸化銅層が生成していることが判った。この酸化銅は、銅配線層から銅イオンとしてポリイミド内に拡

散し、その拡散速度は、銅原子の拡散速度に対して 1 万倍程度早い。したがって、銅界面への銅の供給が追いつかず、ボイドが生成すると考えられており、Kirkendall 効果と呼ばれている [2]。このようにボイドが成長し、剥がれが生じると考えられる。

そこで、界面の酸化銅層形成、及びボイド生成の対策として、酸化銅の成長と銅イオンの拡散を抑制することが効果的と考えられ、開発した LT-S シリーズについては、酸素トラップのための酸化防止剤添加と感光剤由来の酸トラップのため弱塩基性化合物を添加することで、酸化銅層とボイドの成長を抑制することに成功した。

3. ATR FT-IR によるポリイミド-銅界面の分析

2. で示したようにポリイミドと銅界面では、信頼性試験後に酸化銅層とボイドが発生する。グロー放電スパッタ (GD-OES) による薄膜化したポリイミド膜について、ATR FT-IR による信頼性試験 (HTS) 前後の差スペクトルを Fig. 5 に示す。

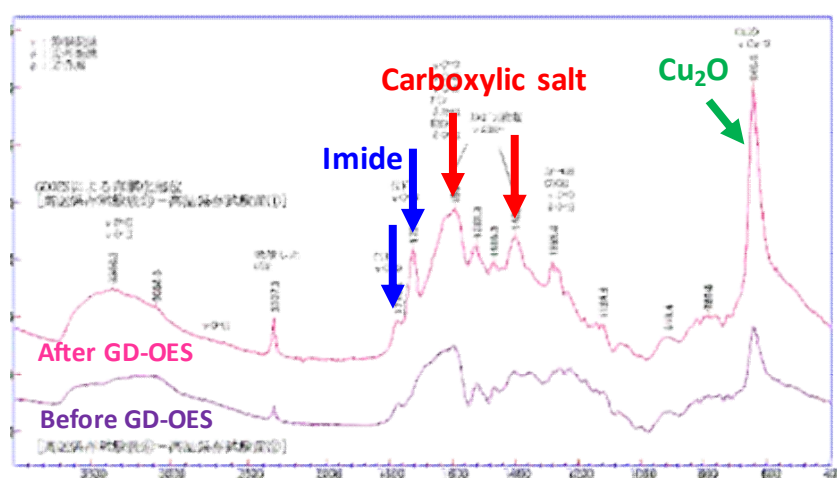


Fig. 5 Differential spectra before/after reliability (HTS) test

GD-OES による未薄膜化部分に比べ、薄膜化部分すなわちポリイミド-銅界面近傍では、酸化銅の成長と共に、ポリイミドが開環しカルボン酸塩になっていること、及びイミド化の進行が観察できた。

4. Micro Slurry-jet Erosion (MSE) 試験による界面の膜強度の分析

MSE 試験は、一定量の水と微粒子のスラリーを試料表面にぶつけ、ぶつける粒子量とエロージョンの進行をモニタリングすることで、試料の深さ方向に対する試料強度を定量することが可能な手法で、その深さ方向の解像度は、ナノオーダーでコントロールすることが可能である。

Fig. 6 に HTS 前後におけるサンプルの MSE 試験結果を示す。HTS 条件は 175°C、200 時間の加速条件で実施した。エロージョン進行グラフについては、界面においてエロージョンの進行に変化がある、すなわち界面近傍で試料強度が異なるということが示唆される。また、エロージョン深さとエロージョン率のプロットから、信頼性試験後のポリイミド膜の方が、信頼性試験前のポリイミド膜よりも約 1.7 倍程度膜強度が弱い。さらに、界面で発生した酸化銅層の強度は、酸化銅層の無いポリイミド層と比較して約 1.9 倍程度弱く、その層の厚みは、約 200nm であることがわかった。この酸化銅層の厚みは、Fig.3 で観察された酸化銅層の厚みとよく一致していることがわかった。本手法を

用いることでポリイミドと銅との界面層の強度及び厚みの定量化が可能となり、材料の高信頼性化に向けた指針を得るため、本分析手法は有用であると考えられる。

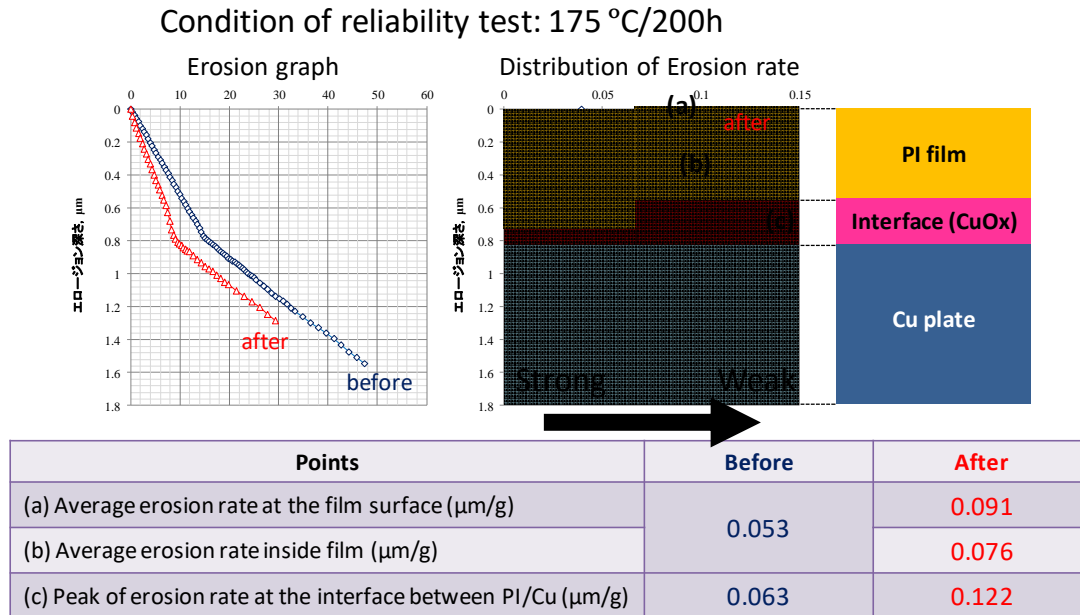


Fig. 6 Results of MSE test for test samples before/after HTS

【結論】

ファンアウトパッケージ向け絶縁材料として、既閉環ポリイミドに柔軟性基を導入することで、室温で 70%、低温下で 30%の高伸度性を有する低温硬化ポジ型感光性ポリイミド (LT-S シリーズ) を開発した。開発したポリイミド材料と銅と接着状態を解明するため、信頼性試験 (HTS) 前後における銅とポリイミド界面で生じた酸化銅層を D-SIMS により分析することで、酸化銅層が形成するメカニズムについて提案し、酸化銅層とボイドの成長が、剥がれの原因と考察した。さらに、ATR FT-IR を用いて界面における銅とポリイミドの変性を分析し、Micro Slurry-jet Erosion (MSE) 試験による界面層の強度と厚みを定量的に解析した。本解析手法を用いることでポリイミドと銅との界面の状態が明らかとなり、さらに界面層の強度及び厚みの定量化が可能となるため、材料の高信頼性化に向けた開発が進むと考えている。

【参考文献】

[1] a) Shoji, Y.; Koyama, Y.; Masuda, Y.; Hashimoto, K.; Isobe, K.; Okuda, R. *J. Photopolym. Sci. and Technol.* **2016**, *29*, 277–282. b) Shoji, Y.; Araki, H.; Koyama, Y.; Masuda, Y.; Hashimoto, K.; Isobe, K.; Okuda, R.; Tomikawa, M. *2017 IEEE CPMT Symposium Japan (ICSJ)*, DOI: 10.1109/ICSJ.2017.8240099. c) Koyama, Y.; Shoji, Y.; Hashimoto, K.; Masuda, Y.; Araki, H.; Tomikawa, M. *2019 IEEE 69th Electronic Components and Technology Conference (ECTC)*, DOI: 10.1109/ECTC.2019.00060.

[2] Lee, H. J.; Yu, J. *Journal of Electronic Materials* **2008**, *37*, 1102–1110.